Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. Dr. Eugen Fröhlich

Löslichkeitsbestimmungen an faserarmierten und nicht faserarmierten Silikatfüllkörpern mit Silikonzusätzen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Andelind Körber, geb. Fetscher
aus Dresden

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547604_0041

Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. Dr. Eugen Fröhlich

Löslichkeitsbestimmungen an faserarmierten und nicht faserarmierten Silikatfüllkörpern mit Silikonzusätzen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Andelind Körber, geb. Fetscher
aus Dresden

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Dekan: Professor Dr. W. Graumann

1. Berichterstatter: Professor Dr. A. Knappwost
2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. P. Riethe

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG · Tübingen

INHALTSÜBERSICHT

Seite

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

EXPERIMENTELLER TEIL A 5

I Löslichkeitsmessung an Silikat-Zement und dem Gitterwerkstoff Achatit mit und ohne Silikonzusatz 5

Vorbetrachtung 5

Versuchsanordnung und Meßmethodik 6

Konsistenzbestimmung 6

Probenherstellung 8

Bestimmung der Löslichkeit 10

Fehlerberechnung 12

II Löslichkeitsbestimmung mit Silikonzusatz 21

Silikonzusatz zur Zementflüssigkeit 21

Silikonzusatz zum Zementpulver 25

EXPERIMENTELLER TEIL B 35

Messung der Bruchfestigkeit von Silikatzement und Achatit mit und ohne Silikonzusatz 35

Vorbetrachtung 35

Meßmethodik 35

Versuchsergebnisse 49

ZUSAMMENFASSUNG 50

LITERATURVERZEICHNIS 51

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Ein wesentlicher Faktor bei der Bekämpfung der Karies, bzw. der Einschränkung ihrer Folgen im Gebiß, ist neben ausreichender Hygiene und richtiger Ernährung, die Behandlung der Kariesdefekte und deren Verschluß. Frühzeitig wurde versucht die Defekte mit Elfenbein, Knochen und Harzen auszufüllen. Heute sind die Einlagen von Zementen und Metallen die Mittel der Wahl geblieben, nachdem selbstpolymerisierende Kunststoffe, die auf sie gesetzten Hoffnungen, wegen ihrer starken Kontraktion und ihrer mangelnden Formkonstanz nicht erfüllen konnten. Die Metallfüllungen sind durch neue Verarbeitungsmethoden zwar noch wesentlich verbessert worden und gewähren auf Jahre hinaus einen ausreichenden Verschluß, sind aber im Schneidezahnbereich kosmetisch oft unbefriedigend. So ist es verständlich, daß immer wieder versucht wurde, die Zemente die ein zahnähnliches Aussehen besitzen, in ihrer Qualität als Füllmaterial zu verbessern. Nach einem Vorschlag von KNAPPWOST, A. müssen die Materialien, die zur Kavitätenfüllung verwendet werden, folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Härte, vergleichbar der der Zahnhartsubstanz,
2. chemisch indifferent gegenüber dem Speichel,
3. geringes Wärmeleitvermögen,
4. gute Verformbarkeit bei der Applikation,
5. Form- und Volumenkonstanz,
6. in Farbe und Glanz zahnähnlich,
7. unschädlich,
8. korrosionsbeständig und resistent gegen Auswaschen,
9. gute Randdichtigkeit,
10. bei der Applikation antiseptisch,
11. gegebenenfalls leicht zu entfernen.

Die Zemente erfüllen ausreichend die Forderungen 2 - 7 und 9 - 11. In

den Punkten 1 und 9 sind sie den Metallen jedoch unterlegen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesem Mangel abzuhelfen. Von KNAPPWOST, A. wurde vorgeschlagen, Silikatzemente mit Glasfasern zu armieren, um die Zugfestigkeit zu erhöhen, da neben einer geringen Löslichkeit, die der Zugfestigkeit entsprechende Kantenfestigkeit, die Güte eines Zementes bestimmt.

Von den experimentellen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung des Korrosionsverhalten und der Löslichkeit zahnärztlicher Zemente befassen, seien die von FALK, K., GREVE, CH., PAFFENBERGER, G.C., SULIVAN, E.J., KNAPPWOST, A., PRÖLL, F., EICHNER, K., KETTERL, W., RIETHE, P. erwähnt. Die von KNAPPWOST, A. entwickelten, mit Glasfasern armierten Zemente (Gitterwerkstoffe) haben eine bemerkenswerte Erhöhung der Kantenfestigkeit gebracht.

Die mit H_3PO_4, bzw. Lösungen von sauren Phosphaten auszuführenden Silikatzemente enthalten nach dem Abbinden, z.B. $ALPO_4$-Kristallite, die in ein Netzwerk submikroskopischer SiO_2-Kristallite eingelagert sind. Das SiO_2 entsteht dabei durch Kondensation der Ortho-Kieselsäure H_4SiO_4. Werden nun die SiO_2-Polymeren im Silikatzementkörper durch ultrafeste Fasern (Glasfasern) durchsetzt, so liegt die Struktur der Gitterwerkstoffe vor. Die Hydrolyse der $ALPO_4$ Mikrokristallite zu H_3PO_4 und schwach basischem $Al(OH)_3$, die nach KNAPPWOST, A. und REICH, H. die permanent saure Reaktion der Silikatzemente bewirkt, wird durch die Fasereinlagerung überhaupt nicht gestört.

Die Gitterwerkstoffe sind hinsichtlich ihres Aufbaues mit dem Zahnschmelz vergleichbar. Durch Einlagerung einer fasrigen Komponente, dem Keratingerüst, bekommt der Zahnschmelz seine Elastizität und erhöhte Zugfestigkeit.

Im Laufe der Weiterentwicklung der Silikatzemente, wie der Gitterwerkstoffe, erschien es jedoch wünschenswert, den Zementen Zusatzstoffe beizumischen, die die Korrosionsbeständigkeit verbessern. Die kosmetisch wertvolle Transparenz der Silikatzemente darf jedoch dadurch nicht beeinflußt werden. Versuche mit den hydrophoben Stearaten zeigten nach

Untersuchungen von KNAPPWOST, A., EFFINGER, A. und MERZ, H. keine positiven Ergebnisse. Die Frage nach der befriedigenden Löslichkeitresistenz bleibt daher bestehen. Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag zu diesem Problem sein.

Bei den zahnärztlichen Zementen, die als Füllmaterial in Frage kommen, kann man verschiedene Ursachen der Löslichkeit unterscheiden:

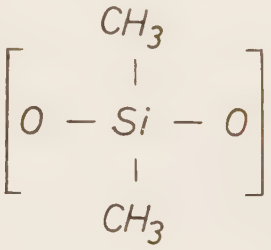
1. die Löslichkeit aufgrund von pH-Verschiebungen,
2. die mechanische Löslichkeit,
3. die fermentative Löslichkeit.

Die Löslichkeit kann durch pH-Verschiebungen des Speichels in den sauren Bereich, sowie durch den Genuß von sauren Speisen temporär stark ansteigen.

Untersuchungen von KNAPPWOST, A., EFFINGER, A. und SCHWIEDER, H.D., sowie von BÖHL, H., MEYER, H. und DOLDER, E. haben gezeigt, daß die mechanische "Löslichkeit" (Abrasion) quantitativ zum größten Substanzverlust führt, dagegen spielt die fermentative Löslichkeit (Einbau der Phosphationen in organische Phosphatester) eine unbedeutende Rolle. Da eine Reduzierung der Löslichkeit der Zemente ohne Eingriff in ihre chemische Zusammensetzung nicht erzielt werden kann, beschränkt man sich häufig auf Maßnahmen, die geeignet scheinen, die Lösungsgeschwindigkeit - also die pro Zeiteinheit in Lösung gehende Zementmasse - zu verkleinern. Das Problem findet sich auch in der Industrie. Zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit werden in der Baustofftechnologie (Isoliertechnik) die verschiedensten hydrophoben Stoffe verwendet. Auch innerhalb der zahnärztlichen Werkstoffkunde sind entsprechende Versuche durchgeführt worden. Zu berücksichtigen war dabei stets der Einfluß auf die Abbindezeit, die nicht allzu sehr verlängert werden durfte, um den Forderungen der Praxis gerecht zu werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen von PAFFENBERGER, G.C. zeigen, daß z.B. mit den Zusätzen hochmolekularer zyklischer Kohlenwasserstoffe eine geringe Schrumpfung der Zemente, dagegen keine Reduktion der Löslichkeit eintritt. Es erscheint jedoch bei der von PAFFENBERGER verwendeten Versuchsdurchführung nicht ausgeschlossen, daß PAFFENBERGER die Löslichkeit selbst

und nicht etwa die allein interessierende Lösungsgeschwindigkeit gemessen hat. SCHÖNBECK, F. fand bei solchen Massen eine erhöhte Schlagfestigkeit und SIMON, W. eine verminderte Porosität und verminderte Schrumpfung. Auch die Farbbeständigkeit soll nach BRENNER, H. verbessert sein. Ausgehend von diesen Untersuchungen galt es einen Stoff zu finden, der bei möglichst nicht verminderter Schrumpfung und Kantenfestigkeit des Zementes, eine Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit bewirkt. Die vorliegenden Versuchsreihen sind mit Silikonen als Zusatzmaterial durchgeführt worden.

Die Silikone von v. ROCHOW entwickelt, bestehen aus hochmolekularen SiO_2-Ketten, die untereinander vernetzt sind und endständige CH_3-Gruppen, bzw. C_6H_6-Gruppen tragen.



Diese Stoffe, eingelagert in organisches Füllmaterial, z.B. Kunststoffe, verursachen durch den hohen SiO_2-Gehalt bemerkenswerte Änderungen der physikalischen Eigenschaften.

Wenn in den folgenden Ausführungen des kürzeren Ausdruckes wegen von Löslichkeit die Rede ist, so soll damit aber die pro Zeiteinheit (24 Stunden) von einer definierten Substanzoberfläche in Lösung gegangene Substanzmenge gemeint sein, also die Lösungsgeschwindigkeit.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Frage, ob durch Zusatz von Silikonen zum Zement die Löslichkeit der Zahnzemente beeinflußt werden kann, ohne die anderen physikalischen Eigenschaften zu mindern.

EXPERIMENTELLER TEIL A

I LÖSLICHKEITSMESSUNGEN AN SILIKAT-ZEMENT UND DEM GITTERWERKSTOFF ACHATIT MIT UND OHNE SILIKONZUSATZ

Vorbetrachtung

Den Löslichkeitsbestimmungen liegt die Versuchanordnung nach ADA "American dental association and specification for dental materials 1956" zu Grunde. Diese Vorschriften werden sowohl für Silikat-Zement als auch für ACHATIT eingehalten, um einen Vergleich beider Zemente miteinander zu ermöglichen. Die Definition der Konsistenz nach ADA für Silikat-Zemente ist nicht auf ACHATIT übertragbar, da die Viskositäten sich stark unterscheiden. Um den Vorschriften dennoch zu genügen, müssen die Achatitproben durch das Gewichtsverhältnis von Pulver und Flüssigkeit definiert werden. Durch die unterschiedliche Viskosität verändert sich die Randbeschaffenheit der visköseren faserarmierten Zemente gegenüber den Silikat-Zementen. Die Ränder werden brüchig und zeigen an verschiedenen Stellen mehr oder weniger große Einrisse, die die Löslichkeitsbestimmung beeinflussen, da dadurch die Oberfläche der Prüfkörper vergrößert wird.

Nach ADA soll mit der im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuchsanordnung die Löslichkeit bestimmt werden. Innerhalb von 24 Stunden ist es jedoch nicht möglich die Löslichkeit zu bestimmen, da sich die in Lösung gehende Mengen nach einer viel größeren Zeitdauer asymptotisch einem Grenzwert nähert. Nach dieser Methode können nur die schon definierten Lösungsgeschwindigkeiten (in Lösung gegangene Substanzmenge pro Tag) von Silikat-Zement und ACHATIT verglichen werden.

Die Ergebnisse der amerikanischen und bisherigen deutschen Arbeiten über das gleiche Material zeigen erhebliche Unterschiede. Da das in der

Vorschrift der ADA vorgeschlagene destillierte Wasser wegen seines CO_2-Gehaltes nicht genügend definiert ist, lag die Vermutung nahe, die Ergebnisse auf einen Unterschied an gelösten Gasen, insbesondere CO_2 zurückzuführen. Theoretisch ist bei höherem gelösten CO_2-Gehalt des Wassers, also pH < 7 die Löslichkeit größer, da die Zemente im allgemeinen nicht säurebeständig sind. Um diese Überlegung zu prüfen, wurden Zementproben in Wasser verschiedenen CO_2-Gehaltes unter sonst gleichen Bedingungen (s. Löslichkeitsbestimmung) gebracht.

Versuchsanordnung und Meßmethodik

Konsistenzbestimmung

Die Proben müssen unter gleichbleibenden Bedingungen hergestellt werden und ebenfalls eine gleichbleibende Konsistenz aufweisen. Aus diesem Grund sind die folgenden Bedingungen bei allen Versuchen einzuhalten:

1.) Temperatur der Anrührplatte zwischen 18 und 24 Grad C, was durch eine quaderförmige, mit Wasser gefüllte Flasche als Unterlage erreicht wird.

2.) Anrührzeit genau 1 Minute.

3.) Raumtemperatur etwa 20 Grad und eine relative Luftfeuchtigkeit von 55 - 75 %.

Zur Konsistenzbestimmung werden nun unter den angegebenen Bedingungen 0,4 ccm der Zementanrührflüssigkeit mit verschiedenen Gewichtsteilen des Zementpulvers gut durchgespachtelt. Von diesem angerührten Zement werden 0,5 ccm zwischen zwei Glasplatten gebracht und mit einem Gewicht von 2.500 g belastet. Die für die Versuche zu definierende Konsistenz ist dann erreicht, wenn bei der Belastung mit 2.500 g das entstehende Zementplättchen 10 Minuten nach Anrührbeginn einen Durchmesser von 25 ± 1 mm aufweist.

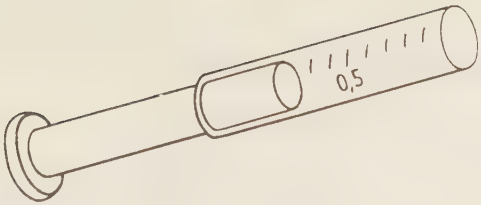


Abb. 1: Der angerührte Zement kommt in einen graduierten Glaszylinder zur genauen Abdosierung von 0,5 ccm Zement für die Probenherstellung.

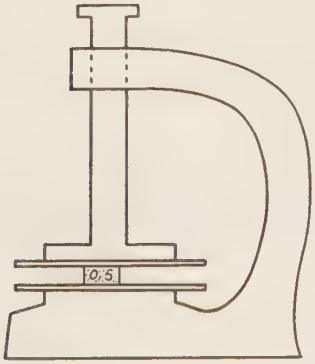


Abb. 2: Zwischen zwei Glasplatten werden 0,5 ccm angerührter Zementmasse mit dem Gewicht belastet und zu Scheibchen gepreßt. Die Konsistenz ist richtig gewählt, wenn eine Last von 2.500 g nach 10 Minuten einen Scheibendurchmesser von 25 ± 1 mm liefert.

Die vorgeschriebene Konsistenz wurde bei uns erreicht, wenn

0,4 ccm Zementflüssigkeit mit

1,5 g Zementpulver gut durchgespachtelt wird.

Dieses Mischungsverhältnis haben wir für Silikat und ACHATIT stets eingehalten.

Probenherstellung

Zur Herstellung der Proben gelten ebenfalls die im Abschnitt Löslichkeitsbestimmung geforderten Bedingungen. Nach ADA wird wiederum 0,5 ccm des Zementes der gewünschten Konsistenz zwischen zwei Glasplatten mit einem zu bestimmenden Gewicht gepreßt, bis die Plättchen - drei Minuten nach Anrührbeginn - (1 Minute gut durchspachteln und 2 Minuten Einwirkungsdauer des Gewichtes) einen Durchmesser von 20 mm aufweisen. Die vorgenommenen Meßreihen geben die Tabellen 1 und 2, sowie die Abb. 3 und 4 wieder.

Preßgewicht:	410 g	Durchmesser:	15 mm
	610 g		20 mm
	810 g		22 mm

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Preßgewicht und Durchmesser des Silikat-Zement-Plättchens nach einer Einwirkungsdauer von 2 Minuten.

Preßgewicht:	610 g	Durchmesser:	16 mm
	810 g		18 mm
	910 g		20 mm
	1.110 g		22 mm

Tabelle 2: Zusammenhang zwischen Preßgewicht und Durchmesser der ACHATIT-Probe, nach einer Einwirkungsdauer von 2 Minuten.

Damit erhält man zur Probenherstellung folgendes Ergebnis, das wir über alle Versuche konstant halten:

für Silikat-Zement:	0,4	ccm	Zementflüssigkeit
	1,5	g	Zementpulver
	610	g	Preßgewicht
	2	Min.	Einwirkungsdauer
für ACHATIT:	0,4	ccm	Zementflüssigkeit
	1,5	g	Zementpulver
	910	g	Preßgewicht
	2	Min.	Einwirkungsdauer

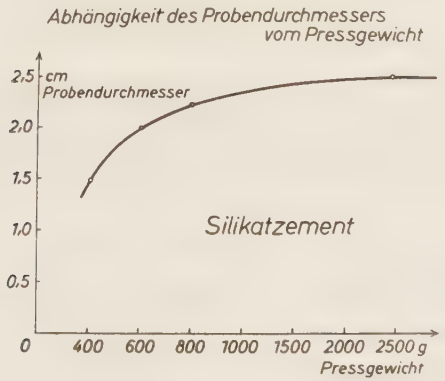


Abb. 3: Abhängigkeit des Probendurchmessers vom Preßgewicht bei Silikat-Zement nach 2 Minuten Einwirkungsdauer der Last.

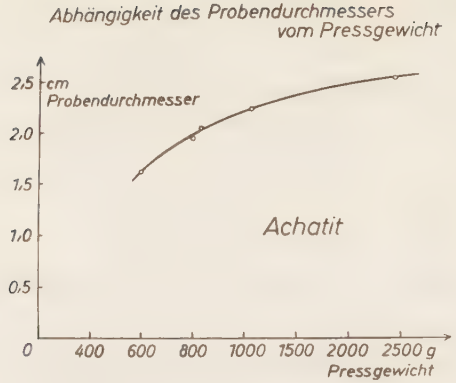


Abb. 4: Abhängigkeit des Probendurchmessers vom Preßgewicht. Proben aus ACHATIT von 0,5 ccm ergeben beim Pressen zwischen zwei Glasplatten einen kreisförmigen Körper, dessen Durchmesser nach 2 Minuten bei zunehmendem Preßgewicht größer wird.

Bestimmung der "Löslichkeit" (Versuchsverlauf)

Drei Minuten nach Anrührbeginn werden die Proben in einen Brutschrank bei 37° C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit gebracht. Die geforderte Luftfeuchtigkeit wird mit Hilfe einer wassergefüllten Schale hinreichend erreicht und konstant gehalten. Die Proben bleiben unter diesen Bedingungen eine Stunde im Brutschrank, werden anschließend gewogen und sofort in einen Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Aqua dest. so eingebracht, daß sie frei hängen. Die Proben müssen allseitig von Wasser umgeben sein und dürfen dabei weder die Wandungen noch den Boden berühren, damit die Löslichkeitsversuche nicht durch verminderte freie Oberfläche gefälscht werden. Die Erlenmeyerkolben werden nun luftdicht abgeschlossen und für die Dauer von 23 Stunden in einem Brutschrank bei 37° C aufbewahrt. Nach diesen 23 Stunden werden die Zementproben aus dem Erlenmeyerkolben entfernt und das Wasser eingedampft. Damit das im Trockenrückstand verbleibende Wasser entweichen kann, werden die Erlenmeyerkolben noch für 1 Stunde in den Trockenschrank bei 60° C gebracht.

Der Erlenmeyerkolben, der vor Versuchsbeginn mit der Analysenwaage

gewogen wurde, wird nach dem Versuch mit dem Rückstand gewichtsmäßig erfaßt. Die Differenz ergibt das Gewicht des Rückstandes. Das Gewicht des Rückstandes wird in Prozent des Anfangsgewichtes der Proben angegeben.

Die Gewichtsverluste schwanken zwischen 1, 0 und 1, 1 % (Tabelle 3 und 4). Die in den USA am gleichen Material nach ADA bestimmten "Löslichkeiten" lagen zwischen 0, 7 und 0, 8 %.

Bei unseren Versuchen finden wir eine wesentlich höhere Löslichkeit. Da die Versuchsanordnung streng eingehalten wurde, liegt die Folgerung nahe, daß der Unterschied der Ergebnisse auf das zum Versuch verwendete Aqua.dest. zurückzuführen ist, welches in seiner Beschaffenheit und Zusammensetzung nicht eindeutig definiert wurde. Damit würde die eingangs erwähnte Vermutung bestätigt.

Nach diesem Ergebnis wurden Versuchsreihen mit definiertem Aqua dest. durchgeführt.

1. Versuchsreihe mit CO_2-gesättigtem Aqua dest., durch CO_2-Durchleitung über eine Stunde bei 17° C wird ein pH von 5, 2 erreicht.

2. Versuchsreihe mit CO_2-armen Aqua dest., durch Erwärmen über 80° C entgast, sofortige Unterkühlung und vor Verwendung noch 20 Minuten evakuiert, wird ein pH von 6, 8 erreicht.

Die "Löslichkeit" in CO_2-armen Wasser ist deutlich vermindert und die Ergebnisse liegen sogar noch unter den Werten der amerikanischen Arbeiten. Tabelle 5, 6, 7 und 8.

Wir schließen daraus, daß die Amerikaner ein verhältnismäßig CO_2-armes Wasser (Aqua dest.) verwendet haben. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen mit Aqua dest. verschiedenen CO_2-Gehaltes befindet sich am Ender der nachfolgenden Meßergebnisse (S. 20).

Fehlerberechnung

Jedes der vorliegenden Ergebnisse setzt sich aus einer Anzahl gleicher Messungen zusammen, d.h. jedes der Ergebnisse wird aus einer Anzahl Messungen ermittelt, die mit derselben Apparatur Proben gleicher Art, unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß die Werte dennoch streuen. Die Ursache liegt darin, daß bei noch so sorgfältigem Arbeiten sich hier und da kleine Abweichungen einschleichen, die das Ergebnis zu hoch oder zu niedrig ausfallen lassen, bedingt durch Unvollkommenheit der Geräte und des zu untersuchenden Materials, sowie durch menschliche Unzulänglichkeit.

In solchen Fällen ermöglicht die Wahrscheinlichkeitsrechnung, und zwar der kleinsten Quadrate den Fehler zu berechnen, mit dem der Mittelwert der Meßergebnisse behaftet ist. Man ermittelt nach dieser Methode zunächst den wahrscheinlichsten Wert als arithmetisches Mittel L aller Einzelmessungen l.

$$L = \frac{\Sigma\, l}{n} \qquad (1)$$

wobei n die Anzahl der Einzelmessungen l ist. Danach berechnet man den mittleren Fehler M des arithmetischen Mittels L

$$M = \frac{m}{\sqrt{n}} \qquad (2)$$

m ist hierbei der mittlere Fehler der Einzelmessungen.
Es ergibt sich nach einer Formel von Gauss (3)

$$m = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n-1}} \qquad \left(1 \pm \sqrt{\frac{1}{2\,(n-1)}}\right) \qquad (3)$$

Unter der Größe v versteht man die Abweichung jedes einzelnen Meßwertes vom arithmetischen Mittel L. Entsprechend ist vv das Quadrat der Abweichung v und [vv] die Summe der Quadrate der Abweichung v der einzelnen Meßergebnisse l von groß L. Die Bildung der Quadrate vv macht die Rechnung unabhängig vom Vorzeichen des v.

In der Gleichung (3) für m ist der Ausdruck

$$\sqrt{\frac{1}{2\,(n-1)}} \qquad (4)$$

für große n stets sehr klein gegen 1, so daß man ihn für den hier vorliegenden Fall vernachlässigen kann und nur die vereinfachte Form

$$m = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n-1}}$$

benutzt, also für M die Gleichung

$$M = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n\,(n-1)}} \qquad (5)$$

erhält. Das Ergebnis E einer Meßreihe lautet somit:

$$E = L \pm M$$

oder:

$$E = \frac{\Sigma\, l}{n} \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n\,(n-1)}} \qquad (6)$$

Man ersieht aus Gleichung 2, daß bei gegebenem mittlerem Fehler der Einzelmessung der mittlere Fehler der Mittelwerte, mit der Wurzel aus der Anzahl der Einzelmessungen abnimmt.

Tabelle 3: Löslichkeitsbestimmung von Silikat-Zement ohne genaue Definition des dest. H_2O.

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
32394 32404	10	1006	1,0	0	0
31806 31815	9	973	0,9	-1	1
31245 31255	10	1043	1,0	0	0
31533 31543	10	958	1,0	0	0
33088 33090	12	1047	1,1	+1	1
33091 33101	10	1012	1,0	0	0
32408 32418	10	996	0,9	-1	1
31264 31275	11	969	1,0	0	0
31812 31822	10	1001	1,0	0	0
27972 27982	10	1005	1,0	0	0

$L = 1,0\ \%$ $\qquad [vv] = 3 \cdot 10^{-2}$

$$M = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n\,(n-1)}} = \pm\sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-2}}{10\,(10^{-1})}} = \pm\sqrt{3,3 \cdot 10^{-4}}$$

$$M = \pm\ 1,8 \cdot 10^{-2} = \pm\ 0,018$$

Löslichkeit: 1,0 % des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 4: Löslichkeitsbestimmung von Achatit in nicht genau definiertem dest. H_2O.

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26387 26398	11	1088	1,0	-1	1
31925 31938	13	1056	1,2	+1	1
29775 29787	12	1089	1,1	0	0
30824 30836	12	1052	1,1	0	0
31994 32007	13	1040	1,2	+1	1
30544 30555	11	1072	1,0	-1	1
29671 29683	12	1097	1,1	0	0
31848 31860	12	1057	1,1	0	0
30086 30097	11	1035	1,1	0	0
29782 29793	11	1046	1,0	-1	1

$L = 1,1\ [\%]$

$[vv] = 5 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0,023$

Löslichkeit: 1,1 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 5: Löslichkeitsbestimmung von Silikatzement in CO_2-gesättigtem H_2O pH = 5, 2

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
31518 31532	14	1106	1, 3	+2	4
27421 27435	12	1095	1, 1	0	0
32387 32399	12	1161	1, 0	-1	1
33081 33093	12	1156	1, 0	-1	1
27974 27986	12	1088	1, 1	0	0
31800 31811	11	1162	0, 9	-2	4
31992 32003	11	1188	0, 9	-2	4
31851 31863	12	1111	1, 1	0	0
30094 30108	14	1067	1, 3	+2	4
25319 25335	11	1185	0, 9	-2	4

$L = 1, 1\ [\%]$

$[vv] = 22 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0, 1\ [\%]$

Löslichkeit: $1, 1 \pm 0, 1\ [\%]$ des Probengewichtes

Tabelle 6: Löslichkeit von Silikatzement in CO_2-armen dest. Wasser
pH = 6, 8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
27436 27443	7	1152	0, 6	0	0
31534 31542	8	1057	0, 8	+2	4
31807 31813	6	970	0, 6	0	0
27986 27993	7	1059	0, 7	+1	1
32414 32417	3	1018	0, 3	-3	9
31546 31552	6	1069	0, 6	0	0
37442 37447	5	1059	0, 5	-1	1
31268 31274	6	1125	0, 5	-1	1
33102 33108	6	1077	0, 6	0	0
27997 28001	4	1053	0, 4	-2	4

$L = 0, 6\ [\%]$

$[vv] = 20 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0, 1\ [\%]$

Löslichkeit: $1, 1 \pm 0, 1\ [\%]$ des Probengewichtes

Tabelle 7: Löslichkeitsbestimmung von Achatit in CO_2-angereichertem H_2O pH = 5,2

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
31520 31535	15	1205	1,2	0	0
26965 26978	13	1293	1,0	-2	4
31093 31107	14	1287	1,1	-1	1
33081 33095	14	1236	1,1	-1	1
27974 27988	14	1181	1,2	0	0
31522 31537	15	1199	1,3	+1	1
26963 26978	15	1312	1,1	-1	1
31092 31108	16	1219	1,3	+1	1
33080 33095	15	1190	1,3	+1	1
27974 27988	14	1137	1,2	0	0

$L = 1,2\ [\%]$

$[vv] = 10 \cdot 10^{-2}$

$M = 0,0105$

Löslichkeit: 1,2 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 8: Löslichkeitsbestimmung von Achatit in CO_2-armen dest. H_2O
pH = 6, 8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
31848 31860	12	1270	0, 9	+1	1
31799 31810	11	1300	0, 8	0	0
31994 31004	10	1174	0, 8	0	0
25319 25330	11	1151	0, 9	+1	1
30093 30103	10	1163	0, 9	+1	1
31520 31530	10	1230	0, 8	0	0
26925 26937	12	1209	1, 0	+2	4
31092 31102	10	1118	0, 9	+1	1
33080 33091	11	1274	0, 9	+1	1
30040 30050	10	1258	0, 8	0	0

$L = 0, 8\ [\%]$

$[vv] = 9 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0, 031$

Löslichkeit: 0, 8 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

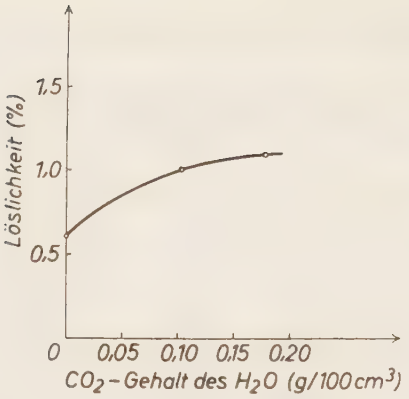


Abb. 5: Löslichkeit des Silikat-Zementes in Abhängigkeit vom CO_2-Gehalt des Aqua dest.

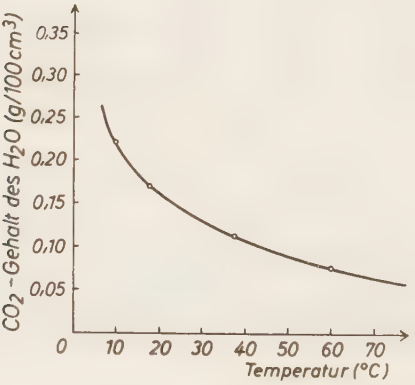


Abb. 6: CO_2-Gehalt des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur.

II LÖSLICHKEITSBESTIMMUNG MIT SILIKONZUSATZ

Silikonzusatz zur Zementflüssigkeit

Silikon-Emulsion der Firma Wacker, Kontr.Nr. 2684, wird bei den folgenden Versuchen der Anrührflüssigkeit in einem bestimmten prozentualen Verhältnis direkt zugesetzt. Der Silikongehalt der wäßrigen Emulsion beträgt 4,6 %. Um nun die Flüssigkeitsmenge, bzw. den prozentualen Anteil von H_3PO_4 beizubehalten, wird Silikon additiv zugegeben, somit ohne stärkere Beeinflussung des H_3PO_4-Gehaltes bei der Zementmischung.

Die neuen Prüfkörper werden ohne vorherige Konsistenzbestimmung hergestellt, nur das Preßgewicht zur Probenherstellung wird variiert. Dadurch erhalten wir, hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung, den gleichen Zement, d.h. das Verhältnis von Zementpulver zu Anrührflüssigkeit bleibt unverändert.

Berechnung des Silikonzusatzes:

0,4 ml Anrührflüssigkeit
0,4 ml Silikon
1,5 g Pulver = 0,9 ml Zement

Damit ergibt sich für 0,9 ml Zement ein Silikongehalt von 0,204 %.

Die Tabellen 9 und 10 zeigen wesentlich höhere Löslichkeitswerte als ohne Silikon als Zusatzmittel. Weitere Steigerung der Silikonkonzentration ergibt verlängerte Abbindezeiten bis zu 10 Minuten, da der Gehalt an Wasser höher wird. Daraus resultiert ein weiterer Versuch, die Anrührflüssigkeit in Bezug auf den H_3PO_4-Gehalt höher prozentig zu nehmen, um einen eventuellen Ausgleich des Wassergehaltes zu schaffen.
Auch diese Versuchsreihe zeigt eine erhöhte Löslichkeit (Tabelle 11).

Tabelle 9: Löslichkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 0,204 % Silikon in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6,8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
31995 32006	11	1058	1,0	-3	9
30039 30051	12	1041	1,1	-2	4
31518 31529	11	1040	1,1	-2	4
31845 31860	15	1086	1,4	+1	1
30087 30105	18	1052	1,4	+4	16
31520 31534	14	1044	1,3	0	0
26965 26980	15	1039	1,4	+1	1
31093 31106	13	1056	1,2	-1	1
33081 33092	11	1053	1,1	-2	4
31522 31534	12	1046	1,2	-1	1

$L = 1,3\ [\%]$

$[vv] = 41 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm 0,1\ [\%]$

Löslichkeit: $1,3 \pm 0,1$ [%] des Probengewichtes

Tabelle 10: Löslichkeitsbestimmung von Achatit mit 0,204 % Silikon in CO_2-armen dest. H_2O

Glasgewicht mg		Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
31851	31864	13	1252	1,0	-2	4
31800	31812	12	1236	1,0	-2	4
31994	32011	15	1316	1,1	-1	1
25319	25333	14	1151	1,2	0	0
30093	30105	12	1205	1,0	-2	4
31523	31535	12	1226	1,0	-2	4
26965	26982	17	1161	1,5	+3	9
31800	31815	15	1188	1,3	+1	1
33082	33100	18	1119	1,6	+4	16
30044	30060	16	1117	1,4	+2	4

$L = 1,2\ [\%]$

$[vv] = 47 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm 0,1\ [\%]$

Löslichkeit: $1,2 \pm 0,1$ [%] des Probengewichtes

Tabelle 11: Löslichkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 0,204 % Silikon in CO_2-armen H_2O

Anrührflüssigkeit: H_3PO_4 Dichte 1,765 g/cm^3 bei 18° C

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
31992 32002	10	1086	0,9	-3	9
30042 30055	13	1075	1,2	0	0
31522 31535	13	1068	1,2	0	0
31850 31862	12	1023	1,2	0	0
30091 30105	14	1031	1,4	+2	4
31995 32009	14	1058	1,3	+1	1
30039 30051	12	1041	1,1	-1	1
31518 31530	12	1040	1,1	-1	1
30087 30103	16	1052	1,6	+4	16
31845 31860	15	1086	1,4	+2	4

$L = 1,2\ [\%]$

$[vv] = 36 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0,1\ [\%]$

Löslichkeit: $1,2 \pm 0,1$ [%] des Probengewichtes

Silikonzusatz zum Zementpulver

Nach den ausgeführten Versuchen muß ein ganz neuer Weg beschritten werden, um Silikon dem Zement beizufügen. Silikon wird nun nicht wie bisher der Anrührflüssigkeit sondern dem Zementpulver beigegeben.

Eine jeweils definierte Silikonölmenge der Firma Wacker, Kontr. Nr. 1264, wird in CCl_4 gelöst und auf das Zementpulver in kleinen Portionen aufgesprüht.

Berechnung des Silikongehaltes im angerührten Zement:

50,- g Zementpulver als Ausgangsmenge ergibt mit
13,3 ml Anrührflüssigkeit H_3PO_4
26,6 ml Zement.

Diese Mischung enthält

1 % Silikongehalt bei 0,266 ml Silikonausgangslösung/pro 50 g Zement
2 % Silikongehalt bei 0,52 ml Silikonausgangslösung/pro 50 g Zement
3 % Silikongehalt bei 0,78 ml Silikonausgangslösung/pro 50 g Zement

Herstellung von Zementpulver mit 1 % Silikonzusatz

0,266 ml des Silikonöls werden in 10 ccm CCl_4 gelöst. Mit dieser Lösung besprühen wir 50 g Zementpulver, das auf ein Blech fein verteilt ist, etwa fünfmal zu je 2 ccm. Nach jedem Besprühen wird das Zementpulver gut durchgespachtelt und wieder von neuem fein verteilt und im Trockenofen bei 60° C 10 Minuten getrocknet. Von diesem so behandelten Zementpulver werden unter den gleichen, oben angeführten Bedingungen Proben zur Löslichkeitsbestimmung hergestellt. Das Aqua dest., das zu den Versuchen verwendet wird ist CO_2-arm und auf die Art, wie Seite 11 beschrieben hergestellt.

Die Tabellen 12 - 19 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe bei Silikat-Zement und ACHATIT, jeweils mit Silikonzusatz. Die Löslichkeit sinkt bis zu 1 % Silikonzusatz und steigt bei höherem Silikongehalt wieder an (Abb. 7).

Tabelle 12: Löslichkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 0, 5 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6, 8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26966 26971	5	992	0, 5	+1	1
33080 33083	3	1012	0, 3	-1	1
26378 26383	5	1035	0, 5	+1	1
31929 31933	4	1004	0, 4	0	0
30742 30746	4	965	0, 4	0	0
29571 29573	2	982	0, 2	-2	4
30095 30100	5	1050	0, 5	+1	1
29780 29785	5	1048	0, 5	+1	1
28762 28766	4	981	0, 4	0	0
31853 31857	4	972	0, 4	0	0

$L = 0,4\ [\%]$

$[vv] = 9 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0,0031$

Löslichkeit: 0, 4 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 13: Löslichkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 1 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6, 8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26965 26970	5	1102	0, 4	0	0
33081 33087	6	1106	0, 5	+1	1
28761 28767	6	1106	0, 5	+1	1
31936 31940	4	1160	0, 3	-1	1
30746 30750	4	1115	0, 4	0	0
31994 32000	6	1090	0, 5	+1	1
30044 30048	4	1116	0, 3	-1	1
31523 31526	3	1112	0, 3	-1	1
31852 31855	3	1057	0, 3	-1	1
30094 30100	6	1060	0, 5	+1	1

$L = 0,4\ [\%]$

$[vv] = 8 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0,029$

Löslichkeit: 0, 4 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 14: Löslichkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 2 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6, 8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
31992 32002	10	1086	0, 9	-1	1
30042 30055	13	1075	1, 2	+2	4
31522 31535	13	1068	1, 2	+2	4
31850 31860	10	1023	1, 0	0	0
30091 30102	11	1031	1, 0	0	0
31980 31990	10	980	1, 0	0	0
30039 30049	10	1006	1, 0	0	0
31518 31532	14	1066	1, 3	+3	9
31845 31857	12	1054	1, 1	+1	1
30087 30100	13	1044	1, 2	+2	4

$L = 1, 0\ [\%]$

$[vv] = 23 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0, 1\ [\%]$

Löslichkeit: $1, 0 \pm 0, 1$ [%] des Probengewichtes

Tabelle 15: Löslichkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 3 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6,8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26967 16980	13	1037	1,2	+1	1
26390 26400	10	1040	1,0	-1	1
31930 31942	12	1043	1,1	0	0
28761 28773	12	1036	1,2	+1	1
30745 30756	11	1047	1,0	-1	1
31993 32003	10	1018	1,0	-1	1
30043 30055	12	1108	1,0	-1	1
29576 29587	11	1086	1,0	-1	1
31852 31864	12	1000	1,2	+1	1
30092 30106	14	1074	1,2	+1	1

$L = 1,1\ [\%]$

$[vv] = 9 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm 0,031$

Löslichkeit: 1,1 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 16: Löslichkeitsbestimmung von Achatit mit 0,5 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6,8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26963 26968	5	1042	0,6	0	0
33085 33091	6	1056	0,6	0	0
26380 26387	7	1047	0,7	+1	1
31925 31932	7	1001	0,7	+1	1
30740 30746	6	1098	0,5	-1	1
29572 29578	6	1045	0,6	0	0
30094 30099	5	1063	0,5	-1	1
29781 29788	7	1071	0,6	0	0
28758 28764	6	1048	0,6	0	0
31851 31859	8	1102	0,7	+1	1

$L = 0,6\ [\%]$

$[vv] = 5 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0,023$

Löslichkeit: 0,6 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 17: Löslichkeitsbestimmung von Achatit mit 1 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6, 8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26382 26388	6	1082	0, 5	0	0
31926 31930	4	1036	0, 4	-1	1
28760 28766	6	1046	0, 6	+1	1
30743 30750	7	1051	0, 7	+2	4
31994 31999	5	1071	0, 5	0	0
30043 30048	5	1064	0, 5	0	0
29574 29580	6	1070	0, 6	+1	1
31850 31856	6	1094	0, 5	0	0
30092 30097	5	1020	0, 5	0	0
29781 29786	5	1035	0, 5	0	0

$L = 0, 5\ [\%]$

$[vv] = 7 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0, 027$

Löslichkeit: 0, 5 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 18: Löslichkeitsbestimmung von Achatit mit 2 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6,8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26387 26400	13	1098	1,2	0	0
31925 31939	14	1046	1,3	+1	1
28762 28772	10	1039	1,0	-2	4
30743 30755	12	1052	1,1	-1	1
31994 32006	12	1040	1,1	-1	1
30044 30055	11	1072	1,0	-2	4
29571 29584	13	1057	1,2	0	0
31850 31864	14	1035	1,3	+1	1
30093 30106	13	1046	1,2	0	0
29782 29794	12	1000	1,2	0	0

$L = 1,2\ [\%]$

$[vv] = 12 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm 0,036$

Löslichkeit: 1,2 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

Tabelle 19: Löslichkeitsbestimmung von Achatit mit 3 % Silikonzusatz in CO_2-armen dest. H_2O pH = 6, 8

Glasgewicht mg	Rückstand mg	Probengewicht mg	Löslichkeit %	Fehler 10^{-1} v	Fehler 10^{-2} vv
26965 26979	14	1087	1, 3	0	0
33080 33095	15	1076	1, 4	+1	1
26380 26392	12	1102	1, 1	-2	4
31927 31940	13	1093	1, 2	-1	1
30740 30751	11	1041	1, 1	-2	4
29571 29585	14	1010	1, 4	+1	1
30095 30109	14	1090	1, 3	0	0
29781 29796	15	1083	1, 4	+1	1
28760 28773	13	1077	1, 2	-1	1
31851 31862	11	976	1, 1	-2	4

$L = 1, 3\ [\%]$

$[vv] = 17 \cdot 10^{-2}$

$M = \pm\ 0, 043$

Löslichkeit: 1, 3 [%] des Probengewichtes

Die Fehlerberechnung ergibt Werte, die unter der Meßgenauigkeit liegen.

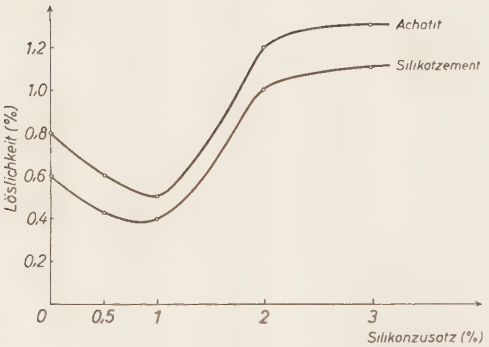


Abb. 7: Löslichkeit des Zementes in Wasser von 37° C in Abhängigkeit vom Silikonzusatz, der dem Zementpulver vor dem Anrühren beigegeben wurde. Die Löslichkeit sinkt zunächst bis auf 1 % Silikonzusatz ab, um bei höherem Zusatz wieder anzusteigen.

EXPERIMENTELLER TEIL B

Messung der Bruchfestigkeit von Silikat-Zement und ACHATIT mit und ohne Silikonzusatz

Vorbetrachtung

Bei Zementen ist die Biegefestigkeit ein Maß für die Zugfestigkeit. Wird die Probe auf Biegung beansprucht, so treten in ihr auf der konvexen Seite Zug- und auf der konkaven Seite Druckspannungen auf. Da aber bei Zementen die Druckfestigkeit bedeutend größer ist, als die Zugfestigkeit, erfolgt der Bruch der Probe genau bei der Belastung, bei welcher der Höchstwert der in ihr auftretenden Spannung den kritischen Zugfestigkeitswert überschreitet. Zur Bestimmung der Biegefestigkeit wird eine von KNAPPWOST, A. und EFFINGER, A. schon mehrfach angegebene Methode herangezogen. Die Ausdehnung der Probe ist dabei nicht mehr sehr groß gegen ihre Dicke. Diese Art der Beanspruchung erscheint am ehesten dem Begriff der Kantenfestigkeit, der in der Zahnheilkunde nicht schärfer definiert ist, zu entsprechen.

Meßmethodik

Der Probenherstellung zur Bruchfestigkeitsbestimmung liegt die Zementkonsistenz der Löslichkeitsversuche zu Grunde. (s.S. 8).

Auch die Anrührtemperatur und die Anrührzeit wird von den vorausgegangenen Versuchen übernommen (s.S. 6). Beim Anrühren der Proben wird jeweils die entsprechende Pulvermenge mit der Anrührflüssigkeit kräftig durchgespachtelt und sofort in die Matrize eingestrichen. Nach Entfernen des Überschusses werden die Körper in der Matrize bis zum völligen Erhärten gepreßt. Nach etwa 20 - 25 Minuten können die Prüfkörper aus der

Matrize genommen werden. Sie werden anschließend in einer CO_2-Atmosphäre bei 37° C über 5 Tage hin gelagert (Abb. 8, Abb. 9).

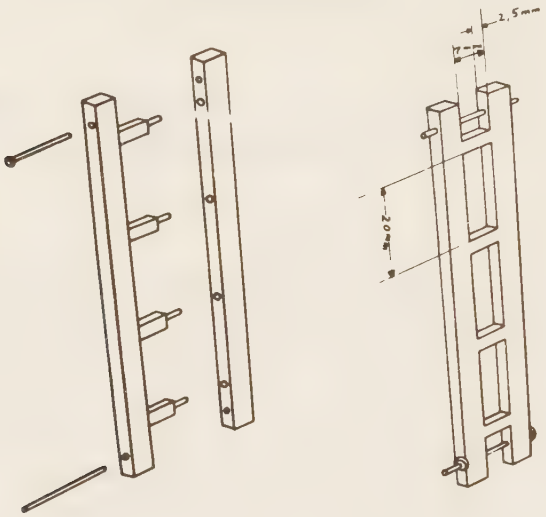


Abb. 8: Matrize zur Prüfkörperherstellung.

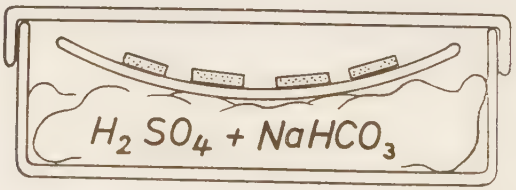


Abb. 9: Proben in einem Uhrglas, über mit 2 % $NaHCO_3$-Lösung und 10 gtt 10 % H_2SO_4 getränkter Watte, zur Erreichung der CO_2-Atmosphäre.

Die Messung der Kantenfestigkeit selbst wird nach einer von KNAPPWOST, A., EFFINGER, A. und UNTEREGGER, M. entwickelten und beschriebenen Methode und Apparatur vorgenommen (Abb. 10).

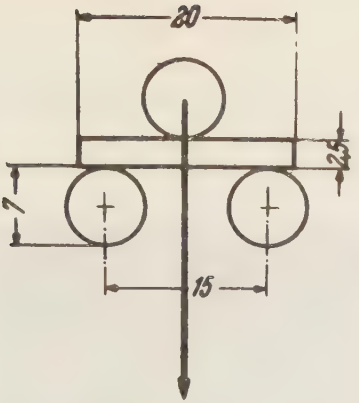


Abb. 10: Apparatur zur Bruchfestigkeitsbestimmung schematisiert.

Der zu belastende Prüfkörper von 20 x 7 x 2,5 mm Abmessung wird auf zwei Unterstützungsrollen gelagert und über eine dritte Rolle, an deren Achse das Gewicht angreift, kontinuierlich bis zum Bruch belastet. Um das Gewicht langsam ansteigen zu lassen wird an der dritten Rolle, über einen Bügel befestigt, ein Eimer eingehängt (Abb. 11), der langsam bis zum Einsetzen des Bruches, mittels eines Schlauches mit Wasser gefüllt wird. Das Gewicht des Eimers mit dem zugefüllten Wasser ergibt das Bruchgewicht.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den Tabellen 20 - 29 angegeben.

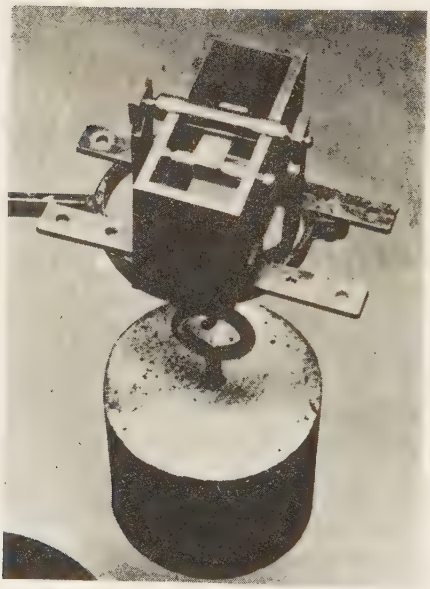


Abb. 11: Die zur Bruchfestigkeitsbestimmung verwendete Apparatur.

Tabelle 20: Bruchfestigkeitsbestimmung von Silikat-Zement ohne Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
3,42	-19	361
4,00	+39	1521
3,20	-41	1681
4,78	+97	9409
3,80	+19	361
3,82	+21	441
3,23	-38	1444
3,21	-40	1600
3,30	-31	961
3,37	-24	576

$L = 3,61\ [kg]$

$[vv] = 18355 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,14\ [kg]$

Bruchlast: $3,61 \pm 0,14$ [kg]

Tabelle 21: Bruchfestigkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 0,5 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
2,20	-40	1600
2,39	-21	441
2,71	+11	121
3,53	+93	8699
3,05	+45	2035
2,07	-53	2809
2,40	-20	400
2,38	-22	484
2,85	+25	625
2,32	-28	786

$L = 2,60 \; [kg]$

$[vv] = 17990 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,14 \; [kg]$

Bruchlast: $2,60 \pm 0,15 \; [kg]$

Tabelle 22: Bruchfestigkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 1 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
2, 61	+25	625
2, 84	+48	2304
2, 17	-19	361
2, 61	+25	625
2, 59	+23	529
2, 78	+42	1764
2, 57	+21	441
2, 22	-14	196
2, 47	+11	121
2, 41	+05	25, 5

$L = 2,36\ [kg]$

$[vv] = 7221 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,10\ [kg]$

Bruchlast: $2,36 \pm 0,10\ [kg]$

Tabelle 23: Bruchfestigkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 2 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
2,59	+27	729
2,45	+13	169
2,30	-02	4
2,26	-06	36
2,28	-04	16
2,31	-01	1
2,27	-05	25
2,26	-06	36
2,23	-09	81
2,24	-08	64

$L = 2,32\ [kg]$

$[vv] = 1161 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,035$

Bruchlast: $2,32\ [kg] \pm 0,03$

Tabelle 24: Bruchfestigkeitsbestimmung von Silikat-Zement mit 3 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
4,04	+89	7841
2,55	-60	3600
2,50	-65	4225
3,68	+53	2801
3,45	+30	900
2,97	-18	324
3,00	-15	225
2,36	-79	6161
3,25	+10	100
2,92	-23	529

$L = 3,15$ [kg]

$[vv] = 26706 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,20$ [kg]

Bruchlast: $3,15 \pm 0,20$ [kg]

Tabelle 25: Bruchfestigkeitsbestimmung von Achatit ohne Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
6, 13	+11	121
5, 82	-20	400
5, 70	-32	1024
5, 98	-04	16
6, 32	+30	900
5, 88	-14	196
6, 21	+19	361
6, 30	+28	784
5, 97	-05	25
5, 89	-13	169

$L = 6,02$ [kg]

$[vv] = 3996 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,10$ [kg]

Bruchlast: $6,02 \pm 0,10$ [kg]

Tabelle 26: Bruchfestigkeitsbestimmung von Achatit mit 0,5 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
5,02	-05	25
4,89	-18	324
4,88	-19	361
5,07	0	0
5,37	+30	900
5,14	+07	49
5,46	+39	1521
4,97	-10	100
4,81	-26	676
4,79	-28	784

$L = 5,07$ [kg]

$[vv] = 4740 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,10$ [kg]

Bruchlast: $5,07 \pm 0,10$ [kg]

Tabelle 27: Bruchfestigkeitsbestimmung von Achatit mit 1 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
3, 71	-78	6024
4, 12	-37	1369
4, 48	-01	1
4, 76	+27	729
4, 54	+05	25
4, 62	+13	169
4, 71	+22	484
4, 89	+42	1764
4, 27	-22	484
4, 77	+28	784

$L = 4,49\ [kg]$

$[vv] = 11833 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,11\ [kg]$

Bruchlast: $4,49 \pm 0,11\ [kg]$

Tabelle 28: Bruchfestigkeitsbestimmung von Achatit mit 2 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
4, 35	-08	64
4, 23	-20	400
4, 38	-05	25
4, 62	+19	361
4, 71	+28	784
4, 39	-04	16
4, 64	+21	441
4, 48	+05	25
4, 25	-18	324
4, 32	-11	121

$L = 4,43$ [kg]

$[vv] = 2741 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,05$

Bruchlast: $4,43 \pm 0,05$ [kg]

Tabelle 29: Bruchfestigkeitsbestimmung von Achatit mit 3 % Silikonzusatz

Bruchlast kg	Fehler v 10^{-2}	vv 10^{-4}
3,98	-136	18496
4,57	- 77	5889
5,54	+ 20	400
5,89	+ 45	2025
5,72	+ 38	1444
5,62	+ 28	784
5,39	+ 05	25
5,51	+ 17	289
5,52	+ 18	324
5,65	+ 31	961

$L = 5,34$ [kg]

$[vv] = 20637 \cdot 10^{-4}$

$M = \pm 0,20$ [kg]

Bruchlast: $5,34 \pm 0,20$ [kg]

Versuchsergebnisse

Bei der Betrachtung der Festigkeitswerte (Bruchlast) von Zementen zeigt es sich, daß der glasfaserarmierte ACHATIT höhere Festigkeit aufweist als der Silikat-Zement. Dieses Ergebnis gilt ganz allgemein, unabhängig von der Höhe des Silikonzusatzes. Die Versuche, die durchgeführt wurden, um neben der Steigerung der Bruchfestigkeit eine Verminderung der Löslichkeit zu erzielen, ergaben bei Zusätzen von 0,5 - 1 % Silikon zwar eine Verminderung der "Löslichkeit", die Bruchfestigkeit verringerte sich jedoch ebenfalls. Bei 1 % Silikonzusatz wird bei ACHATIT ein Löslichkeitsrückgang von 35 % erzielt. Der Rückgang der Bruchfestigkeit beträgt bei dieser Silikonkonzentration aber nur 25 %. Die symbath mit der erheblichen Löslichkeitsverminderung verlaufende Verringerung der Bruchfestigkeit kann bei ACHATIT in Kauf genommen werden. Die relativ stark verringerte Festigkeit eines mit Silikon behandelten Silikat-Zementes dagegen, läßt diesen in praxi nicht mehr als brauchbar erscheinen.

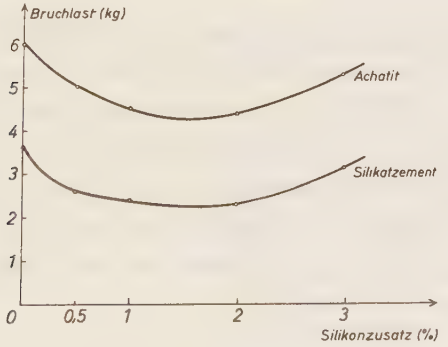


Abb. 12: Abhängigkeit der Bruchlast (Bruchfestigkeit) vom Silikonzusatz bei Silikat-Zement und ACHATIT. Die Bruchfestigkeit wird durch Silikonzusatz vermindert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Löslichkeiten von Silikat-Zementen und ACHATIT, sowie ihre Beeinflussung durch Silikonzusätze, welche hydrophobierend wirken, gemessen. Für die Ermittlung der Löslichkeiten in 24 Stunden, diente die ADA-Vorschrift der American Dental Association. Es wurde erkannt, daß diese Vorschrift nicht genügend definiert ist, da CO_2-haltiges Wasser starke Löslichkeitssteigerungen hervorruft. Deshalb wurde auf die Verwendung von CO_2-freiem Wasser als lösendes Agens geachtet.

Bei der Prüfung verschiedener Zusätze auf ihren Löslichkeitseinfluß zeigte sich, daß Silikonzusätze von 0,5 - 1 % löslichkeitsvermindernd wirken. Die Löslichkeit steigt jedoch bei einem Zusatz von 2 - 3 % Silikon wieder an. Parallelversuche, die das Verhalten der Bruchfestigkeit unter Silikonzusätzen zeigen sollten, ergaben, daß mit dem Absinken der Löslichkeit die Bruchfestigkeit ebenfalls absinkt.

Bei 1 % Silikonzusatz geht die Löslichkeit des Gitterwerkstoffes ACHATIT um 35 % zurück, während der Rückgang der Festigkeit nur 25 % beträgt. Die entsprechenden Werte für den nichtarmierten Silikat-Zement sind nicht so günstig. Der Rückgang der Festigkeit scheint trotz der starken Löslichkeitsverminderung beim Silikat-Zement nicht tragbar, so daß die eingangs gestellte Frage, ob durch Silikonzusätze eine Löslichkeitsverminderung ohne wesentliche Beeinflussung der Bruchfestigkeit erzielt wird, verneint werden muß.

LITERATURVERZEICHNIS

1.)	REBEL, H.-H.	Lehrbuch der Konservierenden Zahnheilkunde, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag Münschen 1950, S. 109
2.)	KANPPWOST, A.	Eigenschaften und Aufbau von Gitterwerkstoffen. Dtsch. zahnärztl. Z. 9 313 (1954)
3.)	EFFINGER, A.	Gitterwerkstoffe, neuartige plastische verarbeitbare Füllungsmaterialien. Zahnärztl. Welt 8, 621 (1953)
4.)	FALK, K.	Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag München 1948
5.)	GREVE, CH.	Die Zahnkaries, Wissenschaftl. Verlage GmbH, Stuttgart 1949
6.)	PAFFENBERGER, G.C.	Int. Dent. Journal vol. 5, No. 4, 484 (1954)
7.)	SULLIVAN, E.J.	zitiert nach M. Fischer: Experimentelle Untersuchungen über die Abschlußdichtigkeit der in der Zahnheilkunde gebräuchlichsten Füllmaterialien. Schweiz. Mschr. für ZHK. 8 (1949)
8.)	KNAPPWOST, A.	Über die das Fluor ergänzende Wirkung des Kupfers in der lokalen Kariesprophylaxe. Dtsch. zahnärztl. Z. 8, 611 (1953)
9.)	PROELL, F.	Über Genese und Vitalität des Zahnschmelzes - die heutige Kariesprophylaxe. Zahnärztl. Welt 4, Nr. 14 361 (1949)
10.)	EICHNER, K.	Die Silikat- und Phosphatzementfüllungen. Dtsch. zahnärztl. Z. 20, 105 (1965)
11.)	KETTERL, W. FRITZ, W.	Untersuchungen über Silikatzemente mit und ohne Gitterzusatz. Dtsch. zahnärztl. Z. 21, 794 (1966)

12.)	RIETHE, P. SCHULZ, A.	Vergleichende Untersuchungen an Silikatzementen mit und ohne Faserzusatz. Zahnärztl. Welt H. 9, 178 (1965)
13.)	KNAPPWOST, A.	Über die Zersetzung und Zersetzungshemmung der Phosphatzemente im Bereich der Mundhöhle. Dtsch. zahnärztl. Z. 5, 1022 (1950)
14.)	KNAPPWOST, A. REICH, H.	Inauguraldissertation, Zahnärztliches Institut der Universität Tübingen
15.)	KNAPPWOST, A. EFFINGER, A. MERZ, H.	Inauguraldissertation, Zahnärztliches Institut der Universität Tübingen
16.)	KNAPPWOST, A. EFFINGER, A. SCHWIEDER, H.D.	Inauguraldissertation, Zahnärztliches Institut der Universität Tübingen
17.)	KNAPPWOST, A. BÖHL, H.	Inauguraldisseration, Zahnärztliches Institut der Universität Tübingen
18.)	MEYER, H.	Über die Abriebfähigkeit zahnärztlicher Kunststoffe. Dtsch. zahnärztl. Z. 10, 180 (1955)
19.)	DOLDER, E.	"Die Zahntechnik" H. 4 (1947)
20.)	PAFFENBERGER, G.C.	J. Amer. Dent. Ass. January 25 (1938)
21.)	SCHOENBECK, F.	"Kurzer Leitfaden der zahnärztlichen Materialien" Berlin 1931 S. 127-153
22.)	SIMON, W.	zitiert nach H.-H. Rebel vergl. 1.) S. 124
23.)	BRENNER, H.	zitiert nach H.-H. Rebel vergl. 1.) S. 124
24.)	KNAPPWOST, A.	vergl. 16.)

Nachwort

Zum Abschluß dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. Adolf Knappwost für die Überlassung des Themas und für seine Ratschläge herzlichst danken. Mein Dank gilt insbesondere dem leider verstorbenen Herrn Dr. Alexander Effinger, für die zahlreichen Anregungen während der Arbeit.

Lebenslauf

Am 4. August 1933 wurde ich, Andelind Körber geb. Fetscher, als Tochter des Professors für Hygiene Dr. Rainer Fetscher und seiner Ehefrau Kläre, geb. Müller in Dresden geboren.

Ich besuchte die Schulen in Dresden, Schwäb. Hall und Tübingen, wo ich dann an der Wildermuth-Oberschule für Mädchen 1952 das Abiturientenexamen bestand.

Im Sommersemester 1952 begann ich in Tübingen mit dem Studium der Zahnheilkunde und legte 1954 in Tübingen das Physikum für Zahnheilkunde ab, im folgenden Jahr das Physikum für Vollmedizin, ebenfalls in Tübingen.

1953 wurde ich in die Studienstiftung des deutschen Volkes aufgenommen.

Am 22.12.1956 bestand ich in Mainz das Staatsexamen für Zahnheilkunde.